

# 第5回 古典系の微視的状态

理学部 物理科学科 齊藤 国靖

2025年8月6日

## 1 位相空間

量子系のエネルギーは離散化（量子化）されており、微視的状态を数え上げることは直観的で解り易い。一方、古典系のエネルギーは連続的であるため、微視的状态を数えるには準備が必要である。そこで、まずは古典力学に従う  $N$  個の質点から成る質点系の微視的状态について考えよう。

### 1.1 質点系の微視的状态

解析力学によると、質点系の運動は  $N$  個の質点の自由度の数  $f = 3N$  を用いて、 $f$  個の一般化座標と  $f$  個の一般化運動量の組

$$(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f) \quad (1)$$

で記述される。つまり、式 (1) を具体的に与えると、質点系の微視的状态が一つ決まることになる。また、式 (1) を一般化座標と一般化運動量を軸とする  $2f$  次元空間の点とみなすと、質点系の微視的状态はこの空間内の一つの点に対応する。この様な  $2f = 6N$  次元空間のことを位相空間という。

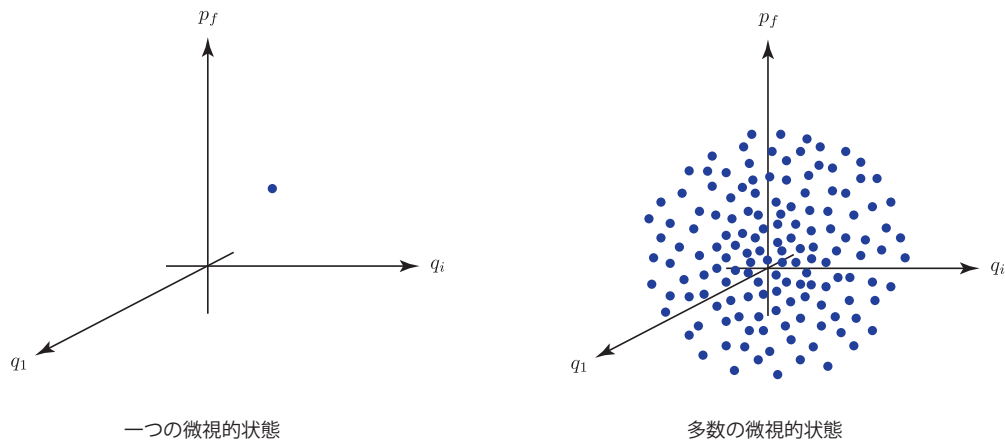


図 1

図 1 左は位相空間内の一つの点、つまり質点系の一つの微視的状态を表している。また、同じ質

点系の異なる微視的状态を全て位相空間内の点で表したものが図 1 右である。これは、異なる質点系それぞれの微視的状态を位相空間内の点で表したものと考えてもよい。この様に、質点系が取り得る微視的状态は位相空間内の多数の点で表され、これらの点が位相空間においてどの様に分布するかは質点系に課せられる条件によって決まる。

## 1.2 古典的な調和振動子

位相空間を具体的にイメージするため、古典力学に従う 1 次元調和振動子を考えよう。質量  $m$  の質点がバネ定数  $k$  のバネにつながれ、原点を中心に 1 次元的な単振動をしているとする。この質点（振動子）の位置  $q$  と運動量  $p$  を用いると、ハミルトニアンは

$$\mathcal{H}(q, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{k}{2}q^2$$

となる。 $\mathcal{H}(q, p)$  は時間  $t$  を陽に含んでいないため、エネルギー  $E$  は一定である\*1。つまり、

$$\frac{p^2}{2m} + \frac{k}{2}q^2 = E$$

である。上式を次の様に変形すると、

$$\frac{q^2}{\left(\sqrt{2E/k}\right)^2} + \frac{p^2}{\left(\sqrt{2mE}\right)^2} = 1 \quad (2)$$

振動子の位置と運動量は  $qp$  平面、つまり位相空間における楕円上の点  $(q, p)$  で与えられることが解る。図 2 左は位相空間と式 (2) の楕円を表しており、楕円上の点  $(q, p)$  が振動子の一つの微視的状态に対応する。また、質量とバネ定数は同じで、初期条件が違う振動子の微視的状态は同じ楕円上の別の点で表される。さらに、振動子の位置  $q(t)$  と運動量  $p(t)$  は楕円に沿って時間変化することにも注意しよう。

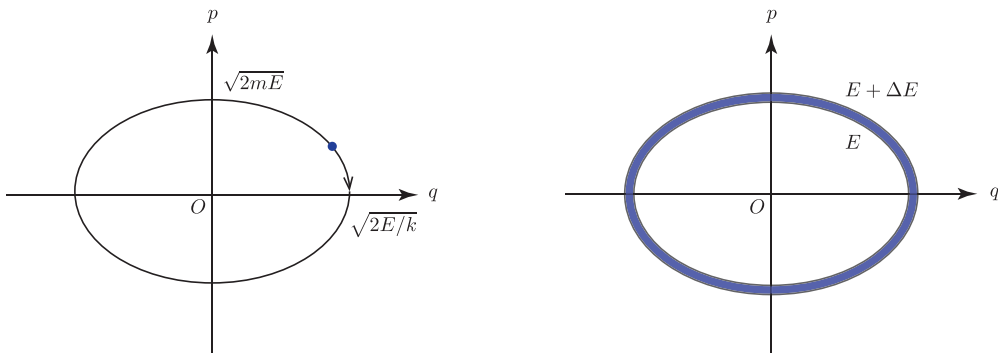


図 2

\*1 解析力学を参照。

図 2 右は、式 (2) においてエネルギーを  $E$  または  $E + \Delta E$  として描いた二つの楕円である。二つの楕円に挟まれた領域には多数の点が存在するが、これらの点に対応する微視的状态のエネルギーはいずれも  $E \sim E + \Delta E$  の間にある。従って、エネルギーが  $E \sim E + \Delta E$  の間にある様な微視的状态の数はこの領域の面積に比例すると考えてよい。

### 1.3 微視的状态の数

いよいよ、質点系や調和振動子の様な古典系の微視的状态の数について考えよう。図 2 右で見た通り、エネルギーが  $E \sim E + \Delta E$  の間にある様な微視的状态の数は位相空間内のある領域の体積に比例すると考えられる。言い換えると、この領域に含まれる無数の点に対応した微視的状态のエネルギーはいずれも  $E \sim E + \Delta E$  の間にある。よって、この領域内の点  $(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$  で計算されるハミルトニアンは

$$E \leq \mathcal{H}(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f) \leq E + \Delta E \quad (3)$$

の関係を満たすはずである。そこで、この領域の体積  $\Delta V$  を求めるには、一般化座標と一般化運動量が式 (3) の条件を満たす様に位相空間を積分すればよいから、

$$\Delta V = \int \cdots \int_{E \leq \mathcal{H} \leq E + \Delta E} dq^f dp^f \quad (4)$$

となる。ここで、体積積分は全ての一般化座標と一般化運動量に関するものであり、

$$\begin{aligned} dq^f &\equiv dq_1 \cdots dq_f \\ dp^f &\equiv dp_1 \cdots dp_f \end{aligned}$$

という記法を導入した。因みに、式 (3) ではなく、エネルギーが丁度  $E$  になる様な微視的状态は

$$\mathcal{H}(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f) = E \quad (5)$$

を満たす点  $(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$  の集合で表される。一般に、式 (5) の条件を満たす点の集合は位相空間内の曲面であり、**等エネルギー面**と呼ばれる。等エネルギー面の面積を  $\sigma(E)$  で表すと、式 (4) の体積  $\Delta V$  は面積×幅として次式で与えられる\*2。

$$\Delta V = \sigma(E) \Delta E \quad (6)$$

エネルギーが  $E \sim E + \Delta E$  の間にある様な微視的状态の数は式 (4) の  $\Delta V$  に含まれる点の数である。しかし、その様な点は無数にあるため、微視的状态の数は無限大ということになり、話が破綻してしまう。ところで、位相空間内の点  $(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$  を厳密に決めることは究極的には不可能なことである。なぜなら、各自由度の  $q_i, p_i$  を観測する場合、観測の誤差（ゆらぎ） $\Delta q_i, \Delta p_i$  に対して**ハイゼンベルクの不確定性関係**

$$\Delta q_i \Delta p_i \gtrsim h$$

---

\*2 カヴァリエリの定理という [1].

が成り立つからである。ここで、 $h$  はプランク定数であり、 $q_i$  と  $p_i$  を最も正確に観測できたとしても、その値は  $\Delta q_i \Delta p_i \sim h$  を満たす程度にしか決まらない。すなわち、位相空間内の点というのは有限の体積

$$\Delta q_1 \cdots \Delta q_f \Delta p_1 \cdots \Delta p_f \sim h^f \quad (7)$$

をもつ微小領域のことであり、微視的状态の数は  $\Delta V$  を式 (7) の微小体積  $h^f$  で割った値ということになる。従って、古典系においてエネルギーが  $E \sim E + \Delta E$  の間にある様な微視的状态の数は

$$W(E) = \frac{\Delta V}{h^f} = \frac{1}{h^f} \int \cdots \int_{E \leq \mathcal{H} \leq E + \Delta E} dq^f dp^f \quad (8)$$

で与えられる。なお、式 (6) を用いると

$$W(E) = \frac{\Delta V}{h^f} = \frac{\Delta E}{h^f} \sigma(E) \quad (9)$$

であることにも注意。同様に、古典系においてエネルギーが  $E$  以下である様な微視的状态の数は

$$\Omega(E) = \frac{1}{h^f} \int \cdots \int_{\mathcal{H} \leq E} dq^f dp^f \quad (10)$$

となる [1]。

## 1.4 古典的な振動子系

1 次元調和振動子の結果を拡張し、空間に固定された  $N$  個の古典的な振動子からなる**振動子系**を考えよう [1]。各振動子の質量  $m$  と角振動数  $\omega$  は同一であり、各振動子はそれぞれの位置によって互いに区別できるものとする。このとき、振動子系のハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^f \left( \frac{p_i^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} q_i^2 \right)$$

で与えられる。但し、 $f = 3N$  は  $N$  個の振動子の自由度の数である。いま考えているのは古典系であるから、ハミルトニアンが  $E$  以下である様な微視的状态の数は式 (10) で与えられ、

$$\Omega(E) = \frac{1}{h^f} \int \cdots \int_{\mathcal{H} \leq E} dq^f dp^f \quad (11)$$

である\*3。次に、 $x_i \equiv m\omega q_i$  を導入すると、ハミルトニアンが  $E$  以下である条件は

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^f (p_i^2 + x_i^2) \leq E$$

\*3 各振動子は区別することができるため、理想気体の場合の様に  $N!$  で割る必要はない。

$$\therefore \sum_{i=1}^f (x_i^2 + p_i^2) \leq 2mE$$

となる．また， $dx_i \equiv m\omega dq_i$  なので，式 (11) の積分変数を  $q_i$  から  $x_i$  に変換すると

$$\Omega(E) = \frac{1}{(hm\omega)^f} \int \cdots \int_{\sum (x_i^2 + p_i^2) \leq 2mE} dx^f dp^f$$

となる．上式の右辺の積分は  $2f$  次元の  $xp$  空間における半径  $\sqrt{2mE}$  の球の体積であるから\*4，

半径  $R$  の  $f$  次元球の体積

$$V = \frac{2\pi^{f/2}}{f\Gamma(f/2)} R^f$$

を適用すると，

$$\begin{aligned} \Omega(E) &= \frac{1}{(hm\omega)^f} \frac{\pi^f}{f\Gamma(f)} (2mE)^f \\ &= \frac{1}{f\Gamma(f)} \left( \frac{2\pi E}{h\omega} \right)^f \\ &= \frac{1}{f\Gamma(f)} \left( \frac{E}{\hbar\omega} \right)^f \end{aligned}$$

となる．但し， $\hbar = h/2\pi$  とした．よって，ハミルトニアンが  $E \sim E + \Delta E$  の間である様な微視的状態の数  $W(E)$  は

$$\begin{aligned} W(E) &= \frac{d\Omega(E)}{dE} \Delta E \\ &= \frac{1}{\Gamma(f)} \left( \frac{E}{\hbar\omega} \right)^f \frac{\Delta E}{E} \end{aligned} \tag{12}$$

となり\*5，両辺の対数をとると

$$\ln W(E) = f \ln \left( \frac{E}{\hbar\omega} \right) - \ln \Gamma(f) + \ln \left( \frac{\Delta E}{E} \right) \tag{13}$$

となる．第 4 回の振動子系の計算で示した通り，ガンマ関数の近似式

$$\ln \Gamma(f) \approx f \ln f - f$$

を使い， $\ln(\Delta E/E)$  は他の  $f$  に比例する項と比べて無視できることを考えると，式 (13) は

$$\begin{aligned} \ln W(E) &\approx f \ln \left( \frac{E}{\hbar\omega} \right) - f \ln f + f \\ &= f \left\{ \ln \left( \frac{E}{f\hbar\omega} \right) + 1 \right\} \end{aligned}$$

\*4 第 4 回の付録を参照．

\*5 式 (12) より， $W(E) \propto E^f$  である．これは，第 3 回で示した結果に一致する．

となる。よって、エントロピーは

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln W(E) \\ &= k_B f \left\{ \ln \left( \frac{E}{f \hbar \omega} \right) + 1 \right\} \end{aligned}$$

であり、絶対温度の逆数は

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{k_B f}{E}$$

となるので、エネルギーは

$$E = f k_B T$$

で与えられる。従って、定積熱容量は

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = f k_B$$

となる。これは第4回の振動子系で求めた定積熱容量の古典近似 ( $T \rightarrow \infty$ ) に一致する。

## 2 分布関数の性質

### 2.1 アンサンブルとアンサンブル平均

図1右で見た通り、質点系の微視的状态を表す多数の点は位相空間の中で適当に分布している。そこで、この様な多数の点の意味を明確に定義することから話を始めよう。まず、これから考える古典系の微視的状态は位相空間における一つの点で表すことにする。つまり、系と位相空間内の点是一对一である。次に、この系と同じ系で、初期条件などが若干違うものを考えると、その微視的状态は位相空間内の別の点で表されるだろう。同様に、同じ系で若干違うものを多数考えると、それらの微視的状态に対応する多数の点が位相空間に分布することになる。この様に、若干の違いをもつ同じ系の集まり（集合）のことを**アンサンブル**という。また、系に課せられる条件に応じてアンサンブルも制限されることがある。例えば、孤立系でエネルギー  $E$  が一定のアンサンブルは、エネルギーが指定されていないアンサンブルの部分集合であり、**ミクロカノニカルアンサンブル**と呼ばれる。前節で見た通り、ミクロカノニカルアンサンブルの微視的状态は位相空間内のある曲面（等エネルギー面）上の点で表される。

ところで、あるアンサンブルの微視的状态を表す位相空間内の多数の点を所々見れば、点の密度が大きかったり小さかったり、あるいは点が全く存在しなかったりするだろう。つまり、位相空間内の点はある**分布関数**

$$\rho(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$$

に従って分布している．ここで、 $\rho$  は**確率密度**の意味で導入されており\*6、微視的状态が

$$(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f) \sim (q_1 + dq_1, \dots, q_f + dq_f, p_1 + dp_1, \dots, p_f + dp_f)$$

の範囲内に見出される確率は

$$\rho(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f) dq_1 \cdots dq_f dp_1 \cdots dp_f \quad (14)$$

で与えられる．また、分布関数は一般化座標と一般化運動量の確率密度なので、これを位相空間の全領域で積分すると、次の関係式が成り立つ．

**分布関数の規格化**

$$\int \cdots \int_{-\infty}^{\infty} \rho(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f) dq^f dp^f = 1 \quad (15)$$

次に、一般化座標と一般化運動量の関数として定義される物理量

$$A(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f) \quad (16)$$

を考える． $A$  は  $q_i, p_i$  ( $i = 1, \dots, f$ ) の関数なので、あるアンサンブルに属する微視的状态のそれぞれに対し、その値は若干異なったものになるだろう．そこで、これらの若干異なる  $A$  の平均値のことを**アンサンブル平均**といい、分布関数  $\rho$  を用いて以下の様に計算される．

**アンサンブル平均**

$$\langle A \rangle \equiv \int \cdots \int_{-\infty}^{\infty} A(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f) \rho(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f) dq^f dp^f \quad (17)$$

## 2.2 長時間平均とエルゴード仮説

前節では、古典系のアンサンブルを表す位相空間内の点は動かないものとして、分布関数  $\rho$  を導入し、物理量  $A$  のアンサンブル平均を考えた．一方、位相空間内の点は正準変数の組であるから、各自由度の一般化座標  $q_i(t)$  と一般化運動量  $p_i(t)$  は**正準方程式**

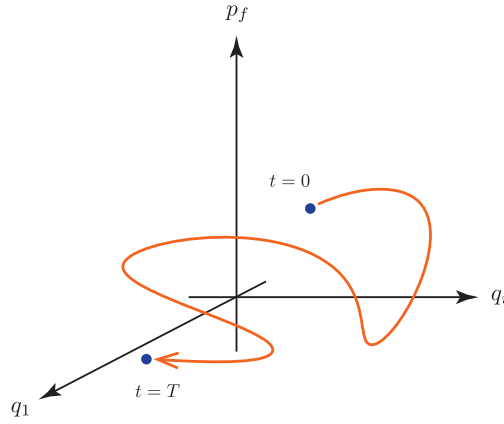
$$\dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \quad (i = 1, \dots, f) \quad (18)$$

に従って時間変化する．ここで、 $\mathcal{H}$  は古典系のハミルトニアンであり、図 3 の様に、微視的状态を表す点は式 (18) に従って位相空間内を動き回ることになる．

\*6 ある確率変数が  $x \sim x + dx$  の間に見出される確率  $p(x)$  は  $dx$  に比例し、

$$p(x) = \rho(x)dx$$

で与えられる．ここで、 $\rho(x)$  は微小量  $dx$  に依らない関数であり、確率密度と呼ばれる．



微視的状態の時間変化

図 3

一般化座標と一般化運動量が時間変化することを考えると、式 (16) で定義される物理量は

$$A(t) \equiv A(q_1(t), \dots, q_f(t), p_1(t), \dots, p_f(t))$$

と表され、時間の関数とみなすことができる。従って、 $A$  の平均値はアンサンブル平均の他に、

長時間平均

$$\bar{A} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(q_1(t), \dots, q_f(t), p_1(t), \dots, p_f(t)) dt \quad (19)$$

として求めることも可能である。ここで、第 1 回で説明したエルゴード仮説を思い出すと、孤立系の微視的状態が時間変化するとき、エネルギーが  $E$  となる様な微視的状態が全て等しい確率で実現するのであった。孤立系のエネルギー  $E$  は一定であるため、その微視的状態は位相空間内のある曲面（等エネルギー面）上の点で表される。図 3 の様に、位相空間内の点が曲面上を長時間にわたって動き回るとき、その軌跡は曲面をまんべんなく埋め尽くすだろう。軌跡は各時刻における点をつなぎ合わせたものとも考えることもできるから、軌跡でまんべんなく埋め尽くされた曲面上の点は、図 1 右の様に、曲面を一様に埋め尽くすことになる。このとき、式 (19) で定義される物理量の長時間平均は式 (17) のアンサンブル平均と等価になることが解る。従って、エルゴード仮説は

$$\langle A \rangle = \bar{A}$$

であることを示唆している。

## 2.3 リウヴィル方程式

図 3 の様に、位相空間内の点が正準方程式に従って動くということは、図 1 右の多数の点も時間と共に動くということである。このとき、多数の点の分布の仕方も時間変化するため、分布関数

$$\rho(q_1(t), \dots, q_f(t), p_1(t), \dots, p_f(t), t)$$

も時間と共に変化することになる．ここで， $\rho$  は時間  $t$  に陽に依存するとしているが，定常状態では  $t$  に陽に依存しなくなるので注意しよう．位相空間内の多数の点が時間と共に動き回ったとしても，微視的状态の数が勝手に増えたり減ったりすることはないので，点の総数は保存される（変化しない）．このとき，位相空間のある場所を定点観測すると<sup>\*7</sup>，点の密度を表す分布関数  $\rho$  の時間変化は，その場所の境界から出入りする点の正味の数で表され，

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho \mathbf{v})$$

で与えられる．つまり，流体の密度場と同様に，分布関数  $\rho$  は**連続の式**

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (20)$$

を満たす [2]．式 (20) の左辺にある勾配と流速はそれぞれ  $2f$  次元における空間微分と速度

$$\begin{aligned} \nabla &= \left( \frac{\partial}{\partial q_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial q_f}, \frac{\partial}{\partial p_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial p_f} \right) \\ \mathbf{v} &= (\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_f, \dot{p}_1, \dots, \dot{p}_f) \end{aligned}$$

であるから，

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) &= (\nabla \rho) \cdot \mathbf{v} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} \\ &= \sum_{i=1}^f \left\{ \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \rho \left( \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) \right\} \end{aligned} \quad (21)$$

である．右辺の  $\dot{q}_i, \dot{p}_i$  に正準方程式 (18) を代入すると

$$(\text{r.h.s}) = \sum_{i=1}^f \left\{ \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} + \rho \left( \frac{\partial}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} - \frac{\partial}{\partial p_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right) \right\} \quad (22)$$

となるが，第 3 項の括弧の中身は

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} - \frac{\partial}{\partial p_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} &= \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q_i \partial p_i} - \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial p_i \partial q_i} \\ &= 0 \end{aligned}$$

となって消える．さらに，式 (22) の右辺の第 1, 2 項は**ポアソン括弧式**

$$\{\rho, \mathcal{H}\} \equiv \sum_{i=1}^f \left( \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right)$$

に等しいから，式 (21) の発散は

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = \{\rho, \mathcal{H}\}$$

と書ける．従って，連続の式 (20) より，次式が導かれる．

---

<sup>\*7</sup> これは分布関数を場の量として扱うことであり，**オイラー描像**という．

リウヴィル方程式

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, \mathcal{H}\} = 0 \quad (23)$$

次に、アンサンブルに含まれる微視的状态が全て定常状态であれば、分布関数は時間  $t$  に陽に依存せず

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$$

である。従って、式 (23) より

$$\{\rho, \mathcal{H}\} = 0 \quad (24)$$

となる。解析力学で学んだ通り、式 (24) は  $\rho$  が**保存量**であることを示している。一般に、力学の保存量には運動量、角運動量、エネルギーなどがあるから、

定常分布

定常状態における分布関数  $\rho$  は力学的な保存量の関数である

とも言える [1, 2]。例えば、分布関数がハミルトニアン  $\mathcal{H}$  の関数  $\rho(\mathcal{H})$  で与えられるならば、

$$\{\rho(\mathcal{H}), \mathcal{H}\} = 0$$

なので、 $\rho(\mathcal{H})$  は式 (24) を満たす定常分布である。

## 2.4 ミクロカノニカル分布

分布関数の具体的な関数形を調べるため、孤立系のエネルギーが  $E$  で一定である場合の分布関数を求めよう。まず、エネルギーが  $E$  以下である様な微視的状态の数の表式 (10) は

$$\begin{aligned} \Omega(E) &= \frac{1}{h^f} \int \cdots \int_{\mathcal{H} \leq E} dq^f dp^f \\ &= \frac{1}{h^f} \int \cdots \int_{-\infty}^{\infty} \Theta(E - \mathcal{H}) dq^f dp^f \end{aligned} \quad (25)$$

と書き直せる。ここで、

$$\Theta(E - \mathcal{H}) = \begin{cases} 1 & (\mathcal{H} \leq E) \\ 0 & (\mathcal{H} > E) \end{cases}$$

はヘヴィサイドの階段関数である。また、 $a$  を定数として、階段関数の微分は

$$\frac{d}{dx} \Theta(x - a) = \delta(x - a)$$

の様にデルタ関数になるので、式 (25) を  $E$  で微分して  $W(E)$  を求めると

$$\begin{aligned}
 W(E) &= \frac{d\Omega}{dE} \Delta E \\
 &= \frac{d}{dE} \left\{ \frac{1}{h^f} \int \cdots \int_{-\infty}^{\infty} \Theta(E - \mathcal{H}) dq^f dp^f \right\} \Delta E \\
 &= \frac{\Delta E}{h^f} \int \cdots \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d}{dE} \Theta(E - \mathcal{H}) dq^f dp^f \\
 &= \frac{\Delta E}{h^f} \int \cdots \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E - \mathcal{H}) dq^f dp^f
 \end{aligned}$$

となる。ここで、左辺の  $W(E)$  に式 (9) を代入すると

$$\begin{aligned}
 \frac{\Delta E}{h^f} \sigma(E) &= \frac{\Delta E}{h^f} \int \cdots \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E - \mathcal{H}) dq^f dp^f \\
 \therefore \sigma(E) &= \int \cdots \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E - \mathcal{H}) dq^f dp^f
 \end{aligned} \tag{26}$$

が得られる。つまり、等エネルギー面の面積はデルタ関数  $\delta(E - \mathcal{H})$  を位相空間の全領域で積分したものに等しい。

ところで、孤立系の微視的状态が従う分布関数は**ミクロカノニカル分布**と呼ばれる。ミクロカノニカル分布  $\rho_{\text{mc}}$  に従う微視的状态は位相空間において等エネルギー面上の点で表され、 $\rho_{\text{mc}}$  は  $\mathcal{H} = E$  の曲面上でのみ値を持つ。つまり、 $\rho_{\text{mc}}$  は  $C$  を定数として

$$\rho_{\text{mc}}(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f) = C \delta(E - \mathcal{H})$$

で与えられる。分布関数は式 (15) の様に規格化されるから、

$$C \int \cdots \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E - \mathcal{H}) dq^f dp^f = 1$$

でなければならない。これに式 (26) を代入すると、定数は

$$C \sigma(E) = 1, \quad \therefore C = \frac{1}{\sigma(E)}$$

となる [1]。よって、

**ミクロカノニカル分布 I**

$$\rho_{\text{mc}}(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f) = \frac{1}{\sigma(E)} \delta(E - \mathcal{H})$$

一方、孤立系のエネルギーが  $E \sim E + \Delta E$  の間である場合の分布関数もミクロカノニカル分布と呼ばれ、 $\rho_{\text{mc}}$  は  $\mathcal{H} = E$  と  $\mathcal{H} = E + \Delta E$  の二つの等エネルギー面に囲まれた領域でのみ値を持

つ. つまり,  $\rho_{\text{mc}}$  は  $C$  を定数として

$$\rho_{\text{mc}}(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f) = \begin{cases} C & (E \leq \mathcal{H} \leq E + \Delta E) \\ 0 & (\text{それ以外}) \end{cases}$$

で与えられる. 式 (15) の規格化条件より,

$$C \int \dots \int_{E \leq \mathcal{H} \leq E + \Delta E} dq^f dp^f = 1$$

が成り立つ. 式 (8) を用いると

$$\int \dots \int_{E \leq \mathcal{H} \leq E + \Delta E} dq^f dp^f = h^f W(E)$$

なので, 定数は

$$Ch^f W(E) = 1, \quad \therefore C = \frac{1}{h^f W(E)}$$

となる [1]. よって,

ミクロカノニカル分布 II

$$\rho_{\text{mc}}(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f) = \begin{cases} \frac{1}{h^f W(E)} & (E \leq \mathcal{H} \leq E + \Delta E) \\ 0 & (\text{それ以外}) \end{cases}$$

が得られる. 上式のミクロカノニカル分布を式 (14) に適用すると, エネルギーが  $E \sim E + \Delta E$  の間である様な微視的状态の実現確率は全て

$$\frac{1}{W(E)} \frac{dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f}{h^f}$$

に等しいということになり, これは等確率の原理と合致している.

### 3 マクスウェル–ボルツマン分布

#### 3.1 古典的な理想気体

分布関数の例として,  $N$  個の単原子分子からなる理想気体の分布関数を求めよう. まず, 理想気体の全エネルギーを  $E$  とすると, 分子同士の相互作用は無視できるため,  $E$  は各分子の運動エネルギー

$$\epsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \quad (27)$$

の和で与えられる. 但し,  $m$  は分子の質量であり,  $p_x, p_y, p_z$  はそれぞれ分子の運動量の  $x, y, z$  成分である. ここで, 運動量の各成分が

$$p_x \sim p_x + dp_x, \quad p_y \sim p_y + dp_y, \quad p_z \sim p_z + dp_z$$

の間に見出されるとすると、式 (27) の運動エネルギーはある範囲内  $\epsilon \sim \epsilon + \Delta\epsilon$  の値になる。この値を例えば  $\epsilon_k$  で代表させると、他の分子の運動エネルギーも同じ  $\epsilon_k$  で代表される場合があると考えられる。つまり、運動エネルギーが  $\epsilon_k$  で代表される分子の数を  $N_k$  とすれば、全エネルギーは

$$E = \sum_k \epsilon_k N_k \quad (28)$$

で与えられる。ここで、 $k$  は全ての代表値に対して和をとっており、全分子数は

$$N = \sum_k N_k \quad (29)$$

で与えられる。

理想気体の全エネルギーが式 (28) で与えられるため、運動エネルギーの代表値  $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \dots$  に対応した分子の数  $N_1, N_2, N_3, \dots$  が決まれば、理想気体の微視的状态が一つ決まることになる。従って、理想気体の微視的状态の数  $W(E)$  は  $N$  個の粒子を  $N_1, N_2, N_3, \dots$  個ずつに分配する場合の数に等しく、

$$W(E) = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots}$$

である。上式対数をとってスターリングの公式を使うと、次式が得られる。

$$\begin{aligned} \ln W(E) &= \ln N! - \sum_k \ln N_k! \\ &\approx N \ln N - N - \sum_k (N_k \ln N_k - N_k) \end{aligned} \quad (30)$$

### 3.2 条件付き極値問題

熱平衡状態で式 (30) の  $\ln W(E)$  は最大になるが、このとき式 (28), (29) の二つの拘束条件も同時に満たさなければならない。そこで、**ラグランジュの未定乗数法**により、 $\ln W(E)$  の条件付き極値問題を考えよう。まず、式 (28), (29) の拘束条件をそれぞれ

$$\begin{aligned} g_1(N_1, N_2, N_3, \dots) &\equiv N - \sum_k N_k = 0 \\ g_2(N_1, N_2, N_3, \dots) &\equiv E - \sum_k \epsilon_k N_k = 0 \end{aligned}$$

と書き直し、 $g_1, g_2$  の変分を求めると、 $N, E, \epsilon_k$  は定数なので

$$dg_1(N_1, N_2, N_3, \dots) = - \sum_k dN_k \quad (31)$$

$$dg_2(N_1, N_2, N_3, \dots) = - \sum_k \epsilon_k dN_k \quad (32)$$

となる。また、式 (30) を用いて  $\ln W(E)$  の変分を計算すると

$$\begin{aligned}
 d \ln W(E) &= -d \sum_k (N_k \ln N_k - N_k) \\
 &= - \sum_k \{ (dN_k) \ln N_k + N_k (d \ln N_k) - dN_k \} \\
 &= - \sum_k \left\{ (\ln N_k) dN_k + N_k \frac{1}{N_k} (dN_k) - dN_k \right\} \\
 &= - \sum_k (\ln N_k) dN_k
 \end{aligned} \tag{33}$$

となる。二つの未定乗数  $\alpha, \beta$  を導入すると、 $\ln W(E)$  が式 (28), (29) の下で極値をとる条件は

$$d \ln W(E) + \alpha dg_1(N_1, N_2, N_3, \dots) + \beta dg_2(N_1, N_2, N_3, \dots) = 0$$

である\*<sup>8</sup>。従って、上式に式 (31), (32), (33) を代入すると

$$\begin{aligned}
 - \sum_k (\ln N_k) dN_k - \alpha \sum_k dN_k - \beta \sum_k \epsilon_k dN_k &= 0 \\
 \therefore \sum_k (\ln N_k + \alpha + \beta \epsilon_k) dN_k &= 0
 \end{aligned}$$

となる。これが任意の微小変化  $dN_k$  に対して成り立つには、全ての  $k = 1, 2, 3, \dots$  に対して

$$\begin{aligned}
 \ln N_k + \alpha + \beta \epsilon_k &= 0 \\
 \therefore N_k &= e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_k}
 \end{aligned} \tag{34}$$

でなければならない。

次に、未定乗数  $\alpha$  を求めるため、式 (34) を式 (29) に代入すると

$$N = e^{-\alpha} \sum_k e^{-\beta \epsilon_k} \tag{35}$$

が得られる。ここで、 $Z \equiv Ne^\alpha$  を導入し、式 (34), (35) を書き換えると、それぞれ

$$N_k = \frac{N}{Z} e^{-\beta \epsilon_k} \tag{36}$$

$$Z = \sum_k e^{-\beta \epsilon_k} \tag{37}$$

となる。つまり、未定乗数  $\alpha$  を置き換えた  $Z$  は因子  $e^{-\beta \epsilon_k}$  の和であり、これを**分配関数**と呼ぶ。なお、式 (36) を (28) に代入すると、以下が得られる。

$$E = \frac{N}{Z} \sum_k \epsilon_k e^{-\beta \epsilon_k} \tag{38}$$

---

\*<sup>8</sup> 付録 A を参照。

もう一つの未定乗数  $\beta$  を求めるため、式 (34) を (30) に代入すると

$$\begin{aligned}\ln W(E) &= N \ln N - N - \sum_k N_k (-\alpha - \beta \epsilon_k - 1) \\ &= N \ln N - N + (\alpha + 1) \sum_k N_k + \beta \sum_k \epsilon_k N_k \\ &= N \ln N + \alpha N + \beta E\end{aligned}$$

となる。但し、式 (28), (29) を用いた。従って、エントロピーは

$$S = k_B (N \ln N + \alpha N + \beta E)$$

であり、絶対温度の逆数を計算すると

$$\begin{aligned}\frac{1}{T} &= \frac{dS}{dE} \\ &= k_B \left( \frac{d\alpha}{dE} N + \frac{d\beta}{dE} E + \beta \right)\end{aligned}\tag{39}$$

となる。ここで、 $\alpha, \beta$  も  $E$  の関数として微分することに注意しよう。一方、式 (35) の両辺を  $E$  で微分すると

$$\begin{aligned}0 &= \frac{d}{dE} \sum_k e^{-\alpha - \beta \epsilon_k} \\ &= \sum_k \left( -\frac{d\alpha}{dE} - \frac{d\beta}{dE} \epsilon_k \right) e^{-\alpha - \beta \epsilon_k} \\ &= -\frac{d\alpha}{dE} \left( e^{-\alpha} \sum_k e^{-\beta \epsilon_k} \right) - \frac{d\beta}{dE} \left( e^{-\alpha} \sum_k \epsilon_k e^{-\beta \epsilon_k} \right)\end{aligned}$$

となる。右辺の第 1 項に式 (35) を代入し、第 2 項に式 (38) を  $Z = N e^\alpha$  として代入すれば、

$$\begin{aligned}0 &= -\frac{d\alpha}{dE} N - \frac{d\beta}{dE} E \\ \therefore \frac{d\alpha}{dE} N + \frac{d\beta}{dE} E &= 0\end{aligned}$$

であることが解る。よって、上式の結果を式 (39) に代入すれば

$$\begin{aligned}\frac{1}{T} &= k_B \beta \\ \therefore \beta &= \frac{1}{k_B T}\end{aligned}\tag{40}$$

となる。つまり、未定乗数  $\beta$  は逆温度である。

### 3.3 理想気体の分配関数と分布関数

式 (37) の分配関数

$$Z = \sum_k e^{-\beta \epsilon_k}$$

において、 $\epsilon_k$  は一つの分子の運動エネルギーの代表値である。そこで、一つの分子の微視的状态が位相空間に占める体積

$$dq_x dq_y dq_z \times dp_x dp_y dp_z \sim h^3$$

を使って、分配関数を

$$Z = \frac{1}{h^3} \sum_k e^{-\beta \epsilon_k} dq_x dq_y dq_z \times dp_x dp_y dp_z$$

と変形しよう。ここで、全ての  $\epsilon_k$  について和をとることは、この分子の全ての微視的状态について積分することと同じだから、上式は

$$Z = \frac{1}{h^3} \int \cdots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \epsilon} dq^3 dp^3 \quad (41)$$

と書ける。但し、右辺において  $\epsilon_k$  を式 (27) の連続的な  $\epsilon$  に置き換え、自由度の数が  $f = 3$  の場合の記法

$$\begin{aligned} dq^3 &\equiv dq_x dq_y dq_z \\ dp^3 &\equiv dp_x dp_y dp_z \end{aligned}$$

を用いた。式 (41) の右辺にある  $\beta, \epsilon$  にそれぞれ式 (40), (27) を代入すると

$$Z = \frac{1}{h^3} \left( \iiint dq^3 \right) \left( \iiint_{-\infty}^{\infty} e^{-(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2mk_B T} dp^3 \right) \quad (42)$$

となる。ここで、理想気体が体積  $V = L^3$  の容器に密閉されているとすると、分子の位置は容器内に限定されるため、式 (42) の座標に関する体積積分は

$$\begin{aligned} \iiint dq^3 &= \left( \int_0^L dq_x \right) \left( \int_0^L dq_y \right) \left( \int_0^L dq_z \right) \\ &= L^3 \\ &= V \end{aligned} \quad (43)$$

となる。また、運動量の各成分に関する積分はどれも式の形が一緒で、

$$\begin{aligned} &\iiint_{-\infty}^{\infty} e^{-(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2mk_B T} dp^3 \\ &= \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-p_x^2/2mk_B T} dp_x \right) \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-p_y^2/2mk_B T} dp_y \right) \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-p_z^2/2mk_B T} dp_z \right) \\ &= \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-p^2/2mk_B T} dp \right)^3 \\ &= (2\pi mk_B T)^{3/2} \end{aligned}$$

となる。但し、最後にガウス積分の公式\*9を用いた。従って、式 (42) の分配関数は次式となる。

$$Z = \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \quad (44)$$

次に、式 (36)

$$N_k = \frac{N}{Z} e^{-\beta \epsilon_k}, \quad \therefore \frac{N_k}{N} = \frac{e^{-\beta \epsilon_k}}{Z}$$

に対して同様の計算を行うと、式 (44) および  $dq^3 dp^3 \sim h^3$  を用いて、

$$\begin{aligned} \frac{N_k}{N} &= \frac{(1/h^3) e^{-\beta \epsilon} dq^3 dp^3}{(V/h^3) (2\pi m k_B T)^{3/2}} \\ &= \frac{1}{V} \frac{e^{-\beta \epsilon}}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} dq^3 dp^3 \end{aligned} \quad (45)$$

であることが解る。但し、右辺において  $\epsilon_k$  を連続的な  $\epsilon$  に置き換えた。ここで、 $N_k/N$  はエネルギーが  $\epsilon_k$  (または  $\epsilon$ ) である様な分子を見つける確率であるから、これを分布関数を用いた確率の定義式 (14) で  $f = 3$  としたものに等しいとすると、式 (45) は

$$\rho(q_x, q_y, q_z, p_x, p_y, p_z) dq^3 dp^3 = \frac{1}{V} \frac{e^{-\beta \epsilon}}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} dq^3 dp^3$$

となる。さらに、右辺の  $\epsilon$  に式 (27) を代入し、両辺を座標に関して積分すると

$$\begin{aligned} \left\{ \iiint \rho(q_x, q_y, q_z, p_x, p_y, p_z) dq^3 \right\} dp^3 &= \frac{1}{V} \frac{e^{-(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2mk_B T}}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \left( \iiint dq^3 \right) dp^3 \\ \therefore f(p_x, p_y, p_z) dp^3 &= \frac{e^{-(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2mk_B T}}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} dp^3 \end{aligned} \quad (46)$$

となる。但し、分布関数を座標に関して積分した**速度分布関数**

$$f(p_x, p_y, p_z) \equiv \iiint \rho(q_x, q_y, q_z, p_x, p_y, p_z) dq^3$$

を導入し、右辺で式 (43) を用いた。従って、式 (46) より、理想気体の分子の速度（運動量）は

**マクスウェル–ボルツマンの速度分布関数**

$$f(p_x, p_y, p_z) = \frac{e^{-(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2mk_B T}}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \quad (47)$$

に従うことが解る。

\*9 第 1 回の付録を参照。

### 3.4 重力がある場合の分布関数

分布関数が座標にも依存する例として、重力下の理想気体を考えよう。まず、鉛直上向きを  $q_z$  軸の正の向きとし、 $q_z = 0$  をポテンシャルエネルギーの基準にすれば、分子のエネルギーは

$$\epsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + mgq_z \quad (48)$$

となる。但し、重力加速度を  $g$  とした。このとき、式 (36) の結果はそのまま使うことができるので、分布関数を用いた確率の定義式 (14) を用いると

$$\rho(q_x, q_y, q_z, p_x, p_y, p_z) dq^3 dp^3 \propto e^{-\beta\epsilon} dq^3 dp^3 \quad (49)$$

である。なお、ポテンシャルエネルギーがある場合、分配関数は式 (44) と異なるため、比例関係のみを示した。式 (48) を (49) に代入し、式 (49) の両辺を  $q_x, q_y$  で積分すると

$$f(q_z, p_x, p_y, p_z) dq_z dp^3 \propto \exp \left[ -\frac{1}{k_B T} \left( \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + mgq_z \right) \right] dq_z dp^3 \quad (50)$$

となる。ここで、

$$f(q_z, p_x, p_y, p_z) \equiv \iint \rho(q_x, q_y, q_z, p_x, p_y, p_z) dq_x dq_y$$

は重力下での速度分布関数であり、式 (50) より、

$$f(q_z, p_x, p_y, p_z) = C \exp \left[ -\frac{1}{k_B T} \left( \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + mgq_z \right) \right]$$

である。但し、 $C$  は  $f(q_z, p_x, p_y, p_z)$  の規格化で定まる規格化定数である。

この例で重要なのは、分子のエネルギー  $\epsilon$  がどのような形であっても、式 (49) の様に分子の分布関数が  $e^{-\beta\epsilon}$  に比例するということである。平衡状態における分布関数が

$$\exp[-\beta \times (\text{エネルギー})]$$

に比例するということは重要で、上式の  $e^{-\beta\epsilon}$  のことを**ボルツマン因子**という。

## 付録 A ラグランジュの未定乗数法

条件付き極値問題を解く方法であるラグランジュの未定乗数法を説明する。まずは拘束条件のない極値問題を説明し、次に条件付き極値問題を考える。

## A.1 極値問題

関数の極値問題を具体的に考えるため、ここでは3変数関数  $f(x, y, z)$  が極値となる条件を求めよう。  $f(x, y, z)$  が極値をとる条件は、その微小変化がゼロになることである。つまり、

$$\begin{aligned} df(x, y, z) &= f(x + dx, y + dy, z + dz) - f(x, y, z) \\ &= 0 \end{aligned} \quad (51)$$

が条件である。全微分を使うと、  $f(x, y, z)$  の微小変化は

$$df(x, y, z) = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy + \frac{\partial f}{\partial z} dz$$

と書けるので、式 (51) は

$$\frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy + \frac{\partial f}{\partial z} dz = 0$$

となる。任意の  $dx, dy, dz$  に対して上式が成り立つためには

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial f}{\partial z} = 0 \quad (52)$$

でなければならないから、式 (52) が  $f(x, y, z)$  が極値をとる条件である。

## A.2 条件付き極値問題

3つの変数  $x, y, z$  が拘束条件

$$g(x, y, z) = 0 \quad (53)$$

を満たした上で、  $f(x, y, z)$  が極値をとる条件を求めよう。ここでは、拘束条件のため  $x, y, z$  は互いに独立ではなくなる点に注意しよう。

まず、式 (53) は任意の  $x, y, z$  に対して成立するから、

$$g(x + dx, y + dy, z + dz) = 0$$

も成り立つ。上式の左辺をテイラー展開し、  $dx, dy, dz$  の1次までで近似すると

$$\begin{aligned} g(x + dx, y + dy, z + dz) &\simeq g(x, y, z) + \frac{\partial g}{\partial x} dx + \frac{\partial g}{\partial y} dy + \frac{\partial g}{\partial z} dz \\ &= 0 \end{aligned} \quad (54)$$

となる。ここで、式 (53) を代入すると、式 (54) は

$$\frac{\partial g}{\partial x} dx + \frac{\partial g}{\partial y} dy + \frac{\partial g}{\partial z} dz = 0 \quad (55)$$

となる。さらに,

$$g_x \equiv \frac{\partial g}{\partial x}, \quad g_y \equiv \frac{\partial g}{\partial y}, \quad g_z \equiv \frac{\partial g}{\partial z}$$

と略記すれば, 式 (55) は

$$g_x dx + g_y dy + g_z dz = 0$$

と書ける。これを  $dz$  について解いて,

$$dz = -\frac{g_x}{g_z} dx - \frac{g_y}{g_z} dy \quad (56)$$

としておこう。

次に,  $f(x, y, z)$  の全微分

$$df(x, y, z) = f_x dx + f_y dy + f_z dz$$

に式 (56) を代入すると

$$\begin{aligned} df(x, y, z) &= f_x dx + f_y dy + f_z \left( -\frac{g_x}{g_z} dx - \frac{g_y}{g_z} dy \right) \\ &= \left( f_x - \frac{f_z}{g_z} g_x \right) dx + \left( f_y - \frac{f_z}{g_z} g_y \right) dy \end{aligned} \quad (57)$$

となる。但し,

$$f_x \equiv \frac{\partial f}{\partial x}, \quad f_y \equiv \frac{\partial f}{\partial y}, \quad f_z \equiv \frac{\partial f}{\partial z}$$

の様に略記した。ここで,

$$\lambda \equiv -\frac{f_z}{g_z} \quad (58)$$

を導入すると, 式 (57) は

$$df(x, y, z) = (f_x + \lambda g_x) dx + (f_y + \lambda g_y) dy$$

と書き換えられる。従って,  $f(x, y, z)$  が極値となる条件は, 任意の  $dx, dy$  に対して  $df = 0$  となることだから,

$$f_x + \lambda g_x = 0 \quad (59)$$

$$f_y + \lambda g_y = 0 \quad (60)$$

が条件である。また, 式 (58) を変形すると

$$f_z + \lambda g_z = 0 \quad (61)$$

となる。

式 (59), (60), (61) にそれぞれ  $dx, dy, dz$  を掛けて和をとると

$$\begin{aligned} f_x dx + f_y dy + f_z dz + \lambda(g_x dx + g_y dy + g_z dz) &= 0 \\ \therefore df(x, y, z) + \lambda dg(x, y, z) &= 0 \end{aligned} \tag{62}$$

が成り立つ。但し,

$$dg(x, y, z) = g_x dx + g_y dy + g_z dz$$

は  $g(x, y, z)$  の全微分である。式 (62) が条件付き極値をとるために要請されることで、 $\lambda$  のことをラグランジュの未定乗数という。また、3 変数関数に限らず、他の多変数関数の場合も同様であり、拘束条件が複数ある場合はラグランジュの未定乗数を追加すればよい。

## 参考文献

- [1] W. グライナー, L. ナイゼ, H. シュテッカー. 熱力学・統計力学. 丸善出版, 2021.
- [2] 蔵本由紀. ミクロとマクロをつなぐー熱・統計力学の考え方. 岩波講座 物理の世界 統計力学 1. 岩波書店, 2020.